BEITRÄGE

ZUR

KENNTNIS DER CHEMISCHEN BESTANDTHEILE

DER

RATANHIAWURZEL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

GUSTAV OHMEYER
AUS GRAZ.

LEIPZIG, 1893.
GUSTAV FOCK.

Inhalt.

Seite

Historisches 1

I. Ratanhiawachs 6

Ratanhiaharz 8

(Vanillin bildende Substanz) 9

Glycerin 10

Cerotinsäure 11

Cerylalcohol 12

Oelsäure 13

Stearinsäure und Palmitinsäure 14

II. Ratanhiagerbsäure 15

Darstellung aus ätherischem Extracte und Prüfung auf Gallussäure 16

Darstellung aus wässerigem Extracte durch fractionirte Bleifällung 18

Darstellung aus alcoholischem Extracte mittelst Natriumchlorid und Essigäther 18

Penta-Acetylderivat 21

Spaltung durch verdünnte Säuren 22

III. Ratanhiaphlobaphen 24

Identitätsnachweis mit Ratanhiaroth 26

Tryacetyl-Ratanhiaphlobaphen 27

IV. Zur Ratanhinfrage 28

Gehalt der Ratanhiawurzel an Aepfelsäure 32

V. Zucker 33

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0201

Historisches.

Ruiz entdeckte 1779 in Peru einen kleinen Strauch mit grosser, sparrig-ästiger, holziger Wurzel, von der er schon vorher beobachtet hatte, dass sie in Huanuco und Lima, jedenfalls schon seit undenklichen Zeiten, als ein die Zähne conservirendes Mittel im Gebrauche war. Er benutzte die Wurzel, deren in Peru sowie in dem angrenzenden Brasilien und Bolivien einheimische Stammpflanze später von Loeffling Krameria triandra benannt wurde, als kräftiges Adstringens und brachte sie 1796 nach Spanien, von wo aus deren Benennung als Radix Ratanhiae stammen soll, die einige vom spanischen ratear, kriechen, wegen der kriechenden Wurzeläste, abgeleitet wissen wollen, was jedoch Flückiger[1]) und andere bestreiten, indem sie das Wort der alten peruanischen Quichuasprache entnommen halten. In Deutschland fand die Wurzel erst später (1818) ihren Eingang, wurde aber bald darauf ein beliebtes Heilmittel. Es haben sich daher in der Folge Binder[2]), A. Vogel[3]), Chr. Gmelin[4]), Trommsdorf[5]), Peschier[6]) und Bley[7]) mit deren chemischen Untersuchung beschäftigt. In ziemlicher Uebereinstimmung wurde von denselben neben Holzfaser, Farbstoff, gummiger Materie, Kalksalzen und Zucker ein Gehalt von ca. 40% eines eisengrünenden Gerbstoffes

[1]) Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. von Wittstein XIX. S. 201.

[2]) Ebenda III. 349.

[3]) Ebenda III. 349.

[4]) Ebenda III. 350.

[5]) Taschenbuch für Chemiker und Apotheker 1820. S. 34.

[6]) Journ. de Pharm. VI. 34; X. 548. Trommsd. N. Journ. IV. 2. 176; VI. 1. 297; IX. 2. 142.

[7]) Ebenda XV. 1. 184.

constatirt; Peschier fand überdies noch 0,3% Gallusssäure und 0,5% eines bis dahin unbekannten Körpers, den er Kramersäure benannte und aus dem wässerigen Auszuge der Wurzel oder des Ratanhiaextractes nach Entfernung der Gerbsäure und des Farbstoffes beim Eindampfen des resultirenden Filtrates in luftbeständigen Krystallen erhalten hatte.

1854 veröffentlichte Wittstein[1]) eine ausführliche Arbeit über die Zusammensetzung der Ratanhiawurzel und der im amerikanischen Ratanhiaextracte enthaltenen Bestandtheile. Er behandelte die Wurzel bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether und das erhaltene, getrocknete, aetherische Extract mit Alcohol. Es hinterblieb ein in Alcohol unlöslicher, hellerdfarbiger Wachskörper, den er des Näheren nicht untersucht zu haben scheint, die davon abgehobene alcoholische Lösung ergab beim Verdunsten als Rückstand einen rothen Körper, den er nach mehrfacher Reinigung als Ratanhiagerbsäure charakterisirte und dessen empirische Zusammensetzung er mit der Formel $C_{54}H_{48}O_{24}$ ausdrückte. Durch Behandeln dieser Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er, nebst einer alkalische Kupferlösung reducirenden Flüssigkeit, den in der Wurzel schon fertig gebildeten Farbstoff, den er aus 70,7 C, 5,7 H und 23,6 O zusammengesetzt fand und Ratanhiaroth nannte, und dessen Bildung er unter Zuziehung von Wasser durch nachstehende Gleichung zu veranschaulichen suchte:

$$2\,C_{54}H_{24}O_{21}{}^{(?)} + 48\,HO = \underset{\text{Ratanhiaroth}}{2\,C_{12}H_6O_3} + \underset{\text{Kohlehydrat}}{7\,C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Uebereinstimmend mit den übrigen Forschern fand er entgegen Peschier keine Gallussäure und konnte ebenso auch dessen Kramersäure aus der Wurzel nicht erhalten. Wohl aber fand er nach Peschier's Methode im amerikanischen Extracte diesen Körper als weisse, seideglänzende Blättchen, die er mit Tyrosin völlig identisch fand, und sprach daher die Vermuthung aus, dass Peschier's Kramersäure lediglich

[1]) Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. von Wittstein III. 348 und 485.

Tyrosin mit anhängender Schwefelsäure gewesen sei. Die Charakterisirung dieses Körpers als Tyrosin hielt Wittstein[1]) auch aufrecht, als 1862 E. Ruge[2]) die ebenfalls nur aus dem amerikanischen Extracte und nicht aus der Wurzel erhaltenen Krystalle für dem Tyrosin ($C_9H_{11}NO_3$) homolog ($C_{10}H_{13}NO_3$) erklärte und denselben den Namen Ratanhin beilegte. Ruge erhielt das Ratanhin aus der wässerigen Auflösung des amerikanischen Extractes, nach Entfernung des Gerb- und Farbstoffes mit Bleiessig, als zarte, weisse, weiche Nadeln, die dem Tyrosin ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigten, jedoch beim Kochen in gesättigter, wässriger Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd sofort eine rosenrothe Färbung gaben und erst bei erneutem Zusatz des letzteren braunrothe Flocken abschieden, während in einer Tyrosinlösung erst nach erfolgter Fällung und auf Zusatz von Salpetersäure beim Kochen eine Rothfärbung erfolgt.

Er stellte mehrere Salze des Ratanhin's dar, deren sämmtliche Zusammensetzung ebenso wie die Analyse des ursprünglichen Körpers zu der Annahme obiger Formel führten. Die Existenz eines Körpers von der Zusammensetzung des Ruge'schen Ratanhin's gewann noch mehr an Boden, als Gintl[3]) aus einem anderen brasilianischen Pflanzenmateriale einen völlig identischen Körper darzustellen vermochte und dafür den Ruge'schen Namen Ratanhin acceptirte. Zu seinen Untersuchungen war ihm vom allgemeinen österreichischen Apothekerverein ein keine Spuren von Krystallisation zeigendes, specifisch leichtes Pulver, von weisser, etwas in's Röthliche ziehender Farbe, zur Verfügung gestellt worden, das der Sammlung des genannten Vereines von Peckolt[4]), als aus dem Harze von Ferreira spectabilis dargestellt und von demselben mit dem Namen

---

[1]) Vierteljahrsschrift für pract. Pharm. XIII. 265.

[2]) Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellschaft in Zürich VI. Heft 3.

[3]) Wiener ak. Ber. LVIII (2. Abth.) 443 uud LX (2. Abth.) 668.

[4]) Catalog etc., herausgegeben v. Allg. österr. Apothekerverein. Wien 1868.

Angelin belegt, eingereiht worden war. Gintl fand nun, dass dieses Angelin Peckolt's kein reiner Körper war, sondern er erhielt durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und nachheriger Zersetzung des gebildeten salzsauren Salzes, feine, weisse, seideglänzende Nadeln, die in dieser Form alle Eigenschaften des Ruge'schen Ratanhins zeigten und zu völlig analogen Salzen umgebildet werden konnten. Wie bereits erwähnt, hielt Wittstein seine Behauptung von dem Vorhandensein von Tyrosin im amerikanischen Ratanhiaextracte aufrecht und verwahrte sich dagegen, dass Ruge aus anderen Reactionen, die dessen Ratanhin zeigte, die Consequenz zog, dass sein Körper kein Tyrosin gewesen sei. Da aber Wittstein die Möglichkeit der Anwesenheit von Ratanhin neben Tyrosin im amerikanischen Extracte zuliess, und Ruge andererseits der Auffassung nicht entgegentrat, dass das Ratanhin nur durch fremdartige Pflanzen, die bei der Extractbereitung in Peru mit Verwendung finden, wie z. B. durch Ferreira spectabilis, in das Extract gelangen könne, so nahm später Kreitmair[1]) Veranlassung, dieser Ratanhin- und Tyrosinfrage nochmals näher zu treten, und berichtet derselbe in seinem „Beitrag zur Geschichte des Ratanhins", dass es ihm nicht möglich war, weder in der Ratanhiawurzel noch im amerikanischen Extracte Tyrosin nachzuweisen. Es gelang ihm überhaupt nur aus einem einzigen, wie er vermuthet, sehr alten amerikanischen Extracte nach den Methoden Wittstein's und Ruge's einen krystallisirbaren Körper zu erhalten, den er genau nach den Angaben Ruge's und Gintl's zusammengesetzt fand. Da derselbe aber keineswegs als normaler Bestandtheil des amerikanischen Extractes, geschweige denn der Wurzel, anzusehen sei, so empfiehlt er die Bezeichnung Ratanhin fallen zu lassen, und den Körper als Homotyrosin zu bezeichnen.

Ueber den Gerbstoff der Ratanhiawurzel und dessen Spaltungsproducte haben nach Wittstein, der in dieser

[1]) Dissert. Erlangen 1873.

Richtung auch noch die Savanilla Ratanhia untersuchte[1]), Grabowski[2]) und zuletzt A. Raabe[3]) noch Mittheilungen gemacht. Grabowski, der die Ratanhiagerbsäure überhaupt nicht isolirt zu haben scheint, sondern nur über die Spaltung der gerbsauren Bleifällung mit verdünnter Schwefelsäure berichtet, fand gleich Wittstein, dass hierbei Ratanhiaroth und Zucker gebildet werden, die Ratanhiagerbsäure demnach zu den Glycosiden zu zählen sei. Sein Ratanhiaroth, das beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin giebt, besteht aus 60,8 C und 4,2 H und drückt er dieses Verhältniss durch die Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ aus.

Raabe ist der Ansicht, dass weder Wittstein noch Grabowski von einer reinen Ratanhiagerbsäure ausgegangen waren, und stellt an Hand der Elementaranalyse, sowie der aus der Ratanhiagerbsäure dargestellten Salze, für dieselbe die Formel $C_{20}H_{20}O_9$ auf und erklärt dieselbe als nicht zu den Glycosiden gehörig. Für sein Ratanhiaroth, als Spaltungsproduct des Gerbstoffes, berechnet er bei 62,75 C und 4,81 H die Formel $C_{20}H_{18}O_8$ und glaubt die Spaltung am besten durch die Gleichung $C_{20}H_{20}O_9 - H_2O = C_{20}H_{18}O_8$ ausdrücken zu müssen, dass demnach das gebildete Ratanhiaroth als Anhydrid des Gerbstoffes zu betrachten sei. Er versuchte auch das in der Wurzel präformirte Ratanhiaroth rein darzustellen und fand neben 0,497 % Aschenrückstand, dasselbe aus 57,23 C, 4,40 H und 38,37 O zusammengesetzt, so dass er den in der Wurzel präformirten Farbstoff und den durch Spaltung mit Schwefelsäure aus dem Gerbstoff erhaltenen für zwei verschiedene Körper erklärte. Beide aber gaben, gleich den Versuchen Grabowski's, beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure.

Vorstehender Rückblick auf die bisherigen Untersuchungen über die chemischen Bestandtheile der Ratanhiawurzel lässt wohl zur Genüge ersehen, dass die Ansichten der unter-

[1]) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. VI. 521.
[2]) Annal. Chem. et Pharm. 143. S. 274.
[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1880. S. 577.

suchenden Chemiker vielfach auseinander gingen und noch immer einer entsprechenden Klärung bedürfen. Ich habe es daher auf Veranlassung von Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger unternommen, eine Reindarstellung der einzelnen chemischen Bestandteile der Ratanhiawurzel und deren Charakterisirung zu versuchen, und wendete dabei ein Hauptaugenmerk der Ratanhinfrage zu, deren Berechtigung, bei dem völligen Verschwinden des amerikanischen Extractes vom europäischen Markte, in erster Linie in Bezug auf die Wurzel zu studieren war.

Den angestellten Vorversuchen entsprechend, empfahl es sich für die weiteren Untersuchungen als am zweckmässigsten, eine grössere Partie der Paytawurzel erst mit Aether, dann mit Alcohol und endlich mit Wasser heiss zu extrahiren und die einzelnen eingeengten Extracte dann auf die gewünschten Bestandtheile zu verarbeiten, so dass ich im Folgenden von einem aetherischen, alcoholischen und wässerigen Extracte zu sprechen haben werde.

I. Ratanhiawachs.

Bei Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit war vor Allem festzustellen, ob es zweckmässig und erlaubt sei, zur Extraction einer grösseren Menge von Ratanhiawurzel, dieselbe vom Holzkörper zu entledigen und nur die Rinde der Wurzel auf ihre Bestandtheile zu verarbeiten und zu prüfen.

Es wurden daher kleine Quantitäten der Rinde sowohl, als auch rindenfreien Holzes untersucht und zu diesem Zwecke mit Aether, Alcohol und Wasser extrahirt. Beim Behandeln der Rinde der Ratanhiawurzel mit reinem Aether im Soxleht'schen Extractionsapparat, blieb nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Aethers ein schwach rothgefärbter, knetbarer Wachskörper zurück, der einer Ausbeute von 3—4% entsprach. Ebenso wurde bei der Extraction des Holzes der Ratanhiawurzel mit Aether eine

harzartige Masse, etwa 3%, erhalten, dieselbe war nicht roth gefärbt, sondern lichtgelb und von mehr spröder Consistenz. Letztere ist beim Erwärmen mit Alcohol völlig löslich, wobei ein auffallend starker Vanillingeruch bemerkbar ist, beim Erkalten dieser Lösung erfolgt keine so reichliche Abscheidung wie bei dem aus der Rinde erhaltenen Wachskörper, der schon vorher eine in heissem Alcohol unlösliche, eigenthümlich riechende, gelbbraune Harzmasse abscheidet und auch des Weiteren beim Behandeln mit Alcohol in mehrere Fractionen getrennt werden kann, deren einzelne Schmelzpunkte mit 80°, 75°, 60° und 45° festgestellt wurden.

Daraus war zu ersehen, dass die in der Ratanhiawurzel und zwar vorzüglich in der Rinde sich vorfindende Wachssubstanz ein Gemenge mehrerer Körper bildet, und forderte die relativ reichliche Anwesenheit dieses Wachses zu einer näheren Untersuchung seiner Zusammensetzung auf.

Nachdem die weiteren Voruntersuchungen mit den beiderseitigen alcoholischen und wässerigen Extractionen eine Trennung der Rinde vom Holze weder als nöthig, noch als besonders wünschenswerth erscheinen liessen, so wurde zur Erhaltung grösserer Extractmengen die ganze Wurzel verwendet und soll dementsprechend nachstehend auch nur von dem in der ganzen Wurzel sich vorfindenden Harz-, Wachs- und Fettkörper die Rede sein.

Das zur Untersuchung dienende aetherische Extract, das aus Versehen mit nicht völlig alcoholfreiem Aether dargestellt worden war, enthielt neben dem Wachskörper reichliche Mengen Farbstoff, Gerbsäure und auch noch eventuell vorhandene Gallussäure, und wurde zur Entfernung der beiden letzteren mit Wasser ausgelaugt. Die wässerige, rothgefärbte Lösung wurde vom zurückbleibenden, rothen, harzartigen Kuchen abgegossen und behufs der späteren, weiteren Untersuchung aufbewahrt, die rothe Masse aber möglichst vom anhängenden Wasser befreit und darauf am Rückflusskühler wiederholt mit heissem Petroläther erschöpft. Hierbei schied sich eine unlösliche, flockige, weisse Masse ab, die mit der heissen Petrolätherlösung vom zurückbleibenden, ungelösten

Farbstoff bequem mit abgegossen werden konnte, und nach dem Erkalten als weisse Masse von der Lösung leicht durch Filtration zu trennen war.

A. Die Abscheidung aus dem Petrolätherauszug.

(Ratanhiaharz.)

Die voluminöse, weisse Masse, welche an der Luft schnell eine gelbliche Färbung annahm, wurde nach völligem Verjagen des anhängenden Petroläthers mit heissem Alcohol behandelt, wobei ein Harz ungelöst zurückblieb, das mit dem bei den Vorversuchen gefundenen Harze vollkommen identisch war.

Es ist von gelbbrauner Farbe, in trockener Luft brüchig und besitzt einen eigenthümlichen, sehr starken Drogengeruch, der auch der Ratanhiawurzel eigen ist und von diesem Harze herzurühren scheint. Es wird schon bei Wasserbadtemperatur flüssig, mischt sich aber auch dann nicht mit heissem Alcohol und erstarrt bei geringem Abkühlen sofort wieder zu einer festen Masse.

Die von diesem Harze abgegossene, heisse, alcoholische Lösung scheidet beim Erkalten wieder eine geringe Menge eines weissen Körpers ab, der sich jedoch bei der Filtration nebst dem Filtrate durch rasche Oxydation in eine gelbe, klebrige Masse verwandelt und dadurch alle Versuche einer weiteren Trennung und Untersuchung vereitelte. Merkwürdigerweise erhielt ich im noch nicht oxydirten Filtrate mit Eisenchlorid eine schöne grüne Fällung, was mich veranlasste durch Behandeln des eingedampften Filtrates mit absolutem Aether eine Isolirung der allerdings nur äusserst geringen, aber völlig farbstofffreien Menge von Gerbsäure zu versuchen. Statt des erwünschten Gerbstoffes erhielt ich als aetherunlöslichen Rückstand eine kleine Menge einer schmutzigweissen, auch in Wasser unlöslichen Substanz, die beim Erwärmen mit Alcohol starken Geruch nach Vanillin erkennen liess und daher den Vorversuchen entsprechend dem Holzkörper der Wurzel zu entstammen scheint. Dieses auf-

fallend starke Auftreten des Vanillingeruches, der auch sonst im aetherischen Extracte bei alcoholischen Lösungen mehrfach bemerkt wurde, ist wohl jedenfalls auf eine mehr oder weniger reichliche Anwesenheit von Coniferylalcohol beziehungsweise Coniferin im Holzkörper der Ratanhiawurzel zurückzuführen, und mag hier kurz erwähnt sein, um die Zahl des Materials zu vermehren, an Hand dessen zu beobachten ist, dass nicht allein das Holz gewisser Nadelhölzer, sondern auch das anderer Pflanzen mitunter ziemlich reichlich Vanillin bildende Substanz einschliesst.

B. Die Petrolätherlösung.

Nachdem die beim Abdestilliren und Verdunsten des Petroläthers erhaltene, gelbgrüne Fettmasse, ebenso wie die von derselben versuchsweise dargestellten Kali- und Natronseifen beim Behandeln mit Alcohol keine vortheilhafte Trennung zeigten, wurde die ganze Menge mit alcoholischer Natronlauge verseift und die gut getrocknete, braune Natronseife zur Prüfung auf Cholesterin und andere unverseifbare Substanzen mit Petroläther ausgekocht. Da jedoch trotz Anwendung eines Warmwassertrichters die Lösung von der ungelöst gebliebenen Seife durch Filtration nicht zu trennen war, so wurde der Petroläther wieder abdestillirt, und die wieder gut ausgetrocknete Seife im Soxleht'schen Apparate solange mit Petroläther extrahirt, bis derselbe farblos ablief. Der erhaltene, klare, schwach gelb gefärbte Petrolätherauszug gab beim Verdunsten einen geringen gelben Rückstand, der jedoch mit Chloroform und Schwefelsäure keine Cholesterinreaction gab und lediglich Spuren von gelöster Seife zu enthalten schien.

Die ungelöst gebliebene Seife wurde nun nach dem Verjagen des anhängenden Petroläthers mit Wasser gekocht, wo biesie jedoch nicht vollständig in Lösung erhalten werden konnte, und wurde in dieser Form mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die dadurch abgeschiedenen Fettsäuren wurden abfiltrirt,

gut ausgewaschen und das Filtrat sammt den Waschwassern geprüft auf

Glycerin.

Die neben eventuell vorhandenem Glycerin noch schwefelsaures Kali und freie Schwefelsäure enthaltende Lösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus 3 Theilen Alcohol und 1 Theil Aether wiederholt ausgeschüttelt, und der Alcoholäther vorsichtig verdunstet. Es hinterblieb eine gelbliche, syrupsdicke Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit saurem, schwefelsaurem Kalium deutlichen Acroleingeruch erkennen liess und auf eine Boraxperle gebracht, deutliche grüne Flammenfärbung veranlasste.

Durch diese Reaction war also die Gegenwart von Glycerin erwiesen.

Die Fettsäuren.

Nach dem Abpressen mit Filtrirpapier wurden dieselben der fractionirten Krystallisation aus Alcohol unterworfen, wobei sich dieselben deutlich in a) in kaltem Alcohol schwer lösliche und b) lösliche trennen liessen.

a) In kaltem Alcohol schwer lösliche Fettsäuren.

Dieselben schieden sich beim Erkalten der heissen, alcoholischen Lösung der gesammten Fettsäuren als schön weisse Masse ab, die nach mehrfachem Umkrystallisiren in weissen Körnchen und seidenartig glänzenden, kleinen Schuppen erhalten wurde. Da deren Schmelzpunkt constant bei 80° lag, so konnten dieselben als ölsäurefrei betrachtet und behufs weiterer eventueller Trennung und Charakterisirung direct fractionirte Barytfällungen vorgenommen werden.

Zu diesem Zwecke wurde die ganze Menge mit so viel Alcohol mässig erwärmt, dass beim Erkalten keine Abscheidung mehr erfolgte und diese Lösung dann mit einer alcoholischen Baryumacetatlösung fractionirt gefällt. Als

im Filtrate von der zweiten Fällung keine weitere Abscheidung mehr erfolgte, wurde die Flüssigkeit eingeengt und als auch dann, selbst auf weiteren Zusatz von Baryumacetat, nur eine schwache Trübung bemerkbar war, wurde der restliche Alcohol vollends verdampft. Es blieb nun nicht überschüssiges Baryumacetat allein zurück, sondern auch eine, der ursprünglichen Substanz völlig ähnliche, weisse Masse, die am Platinblech beim Verbrennen keinen Rückstand zurückliess und auch in concentrirter, heisser, alcoholischer Lösung mit einer alcoholischen Baryumacetatlösung von gleicher Temperatur keinen Niederschlag gab, demnach gar keine Fettsäure sein konnte, und denn auch nachher als Cerylalcohol erkannt wurde, während die beiden mit Baryumacetat erhaltenen Fällungen sich als cerotinsaures Baryumsalz erwiesen.

α) Cerotinsäure.

Von den erhaltenen beiden Barytfällungen wurde je ein Theil wieder mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die rückgebildeten Fettsäuren auf ihre Schmelzpunkte geprüft.

Die Fettsäuren schieden sich hierbei schon bei mässiger Wärme an der Oberfläche der schwefelsauren Flüssigkeit, als feste, harte Masse ab, die sich leicht zerreiben liess und nach dem Umkrystallisiren aus Alcohol in feinen, weissen Körnern erhalten wurde, die in Aether unlöslich waren. In beiden Fällen wurde übereinstimmend der Schmelzpunkt bei 79° gefunden, und gehörten demnach die beiden Barytfällungen ein und derselben Säure an. Liess nun schon der Schmelzpunkt auf Cerotinsäure schliessen, so wurde deren Anwesenheit durch die aus den beiden Fällungen angestellten Barytbestimmungen vollends bestätigt.

Bei 60° zum constanten Gewichte getrocknet gaben

I. 0.213 *g* Subst. = 0.054 $BaSO_4$ = 0.031 *Ba* = 14.55 Proz. *Ba*
II. 0.384 *g* „ = 0.094 $BaSO_4$ = 0.0553 *Ba* = 14.40 Proz. *Ba*

Berechnet für		Gefunden	
$(C_{26}H_{51}O_2)_2Ba$ (?)	$(C_{27}H_{52}O_2)_2Ba$:	I.	II.
Ba = 14.80	14.37	14.55	14.40 Proz.

β) Cerylalcohol.

Die durch Baryumacetat nicht fällbare und sehr leicht vollkommen verbrennbare Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 73°—75°, der jedoch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 79° erhalten wurde.

In diesem Zustande hatte der Körper ein schön weisses, krystallinisches Ansehen und war zum Unterschied von Cerotinsäure in Aether löslich, während er von Petroläther nur in der Wärme gelöst wurde.

Es war zu vermuthen, dass hier ein höherer Alcohol, vor Allem Cerylalcohol, vorliege. Dass derselbe nicht als in Petroläther lösliche, unverseifbare Substanz gefunden wurde, ist dem bei der Extraction der Seife nöthig gewordenen Verfahren zuzuschreiben, indem die Seife bei der Behandlung im Soxleht'schen Apparat jedenfalls nicht genügend von heissem Petroläther durchdrungen wurde und daher der in diesem Extractionsmittel schwer lösliche Alcohol in der Seife eingeschlossen blieb.

Handelte es sich um Cerylalcohol, so musste derselbe beim Schmelzen mit Kali Cerotinsäure geben, die sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch durch die Fällbarkeit mit Baryumacetat und die Unlöslichkeit in Aether nachzuweisen sein musste. Es wurde denn auch in einer Silberschale die Schmelze durchgeführt, die gebildete Kaliseife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und dadurch wieder eine auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende, feste Masse erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Alcohol mit Baryumacetat einen deutlichen Niederschlag gab, in Aether unlöslich war und deren Schmelzpunkt bei 80° lag.

Es war somit Cerylalcohol ($C_{27}H_{56}O$) nachgewiesen und darf demnach den gefundenen Resultaten entsprechend angenommen werden, dass in der Ratanhiawurzel neben geringen Mengen eines stark riechenden Harzes und von im Folgenden zu besprechenden Glycerinfettsäureestern, bis zu etwa 2% ein Wachs enthalten ist, das als Cerotinsäurecerylester ($C_{27}H_{53}O_2 . C_{27}H_{55}$) zu betrachten ist.

b) In kaltem Alcohol leichter lösliche Fettsäuren.

Da in dieser Fraction auf eventuell vorhandene Oelsäure Rücksicht genommen werden musste, und demnach vor weiteren Trennungen deren Abscheidung von den übrigen Fettsäuren nöthig war, so wurde die ganze Menge durch Eindampfen mit alcoholischem Kali wieder verseift, die erhaltene Kaliseife in viel Wasser gelöst und mit neutralem essigsaurem Blei gefällt. Der dadurch entstehende Niederschlag, der deutlich ein Gemenge verschiedenartiger Bleisalze erkennen liess, ballte sich am Boden des Gefässes vollkommen zusammen, so dass die überstehende, essigsaures Blei enthaltende Flüssigkeit bequem abgegossen werden konnte. Die erhaltene Bleiseife wurde mit heissem Wasser völlig ausgewaschen, hierauf gut getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und im Soxleht'schen Apparate mit Aether extrahirt.

War Oelsäure vorhanden, so musste das in Aether leicht lösliche, ölsaure Blei im erhaltenen gelb gefärbten Aetherauszuge enthalten sein, während die ungelöst gebliebene Bleiseife auf weitere Fettsäuren zu prüfen war.

α) Oelsäure.

Aus der ätherischen ölsauren Bleilösung musste nun, um Oelsäure frei zu machen, das Blei durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden. Die ätherische Oelsäurelösung wurde hierauf durch Decantation vom ausgeschiedenen Bleisulfat getrennt und durch öfteres Ausschütteln mit Wasser von der Schwefelsäure befreit. Der abgehobene Aether wurde nun verdunstet und die zurückgebliebene gelbe Flüssigkeit in Alcohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt.

Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der nach gutem Auswaschen mit Alcohol und Wasser als ziemlich rein weisser Körper erhalten und im evacuirten Exsiccator getrocknet wurde.

Die geringe Menge des erhaltenen Barytsalzes ermög-

lichte zwar nur eine einzige Barytbestimmung, da deren Resultat jedoch mit der für Oelsäure berechneten Prozentzahl vollkommen übereinstimmt, so ist die Identität mit ölsaurem Baryum und demnach das Vorhandensein von Oelsäure dadurch wohl zur Genüge constatirt.

Barytbestimmung;

0.193 *g* Substanz lieferten 0.065 $BaSO_4 = 0.038$ *Ba*

Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$:	Gefunden:
$Ba =$ 19.63	19.68 Proz.

β) Stearinsäure und Palmitinsäure.

Die in Aether ungelöst gebliebene Bleiseife wurde in heissem Wasser vertheilt und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis die frei gemachten Fettsäuren sich als geschmolzene Schicht auf der Chlorbleilösung abhoben. Schon bei geringem Abkühlen der Flüssigkeit erstarrten dieselben zu zwei deutlich verschiedenen Körpern. Der eine fiel beim Umrühren in weissen Schuppen zu Boden, der andere blieb grobkörnig in der Flüssigkeit suspendirt. Da in Anbetracht der geringen Menge dieser beiden Substanzen es geboten schien, diese mechanische Trennung auszunützen und einer fractionirten Fällung durch Baryumacetat vorzuziehen, so wurden, so gut es anging, die schwimmenden Theilchen von den am Boden befindlichen Schuppen abgenommen, und, da es für eine erfolgversprechende Barytbestimmung an der genügenden Menge fehlte, nach dem Waschen mit Wasser durch Umkrystallisiren aus ganz wenig Alcohol die möglichste Reinigung der beiden Substanzen versucht.

Dieselben wurden dadurch als ziemlich gleichartige, kleine, weisse, krystallinische Schuppen erhalten, deren Schmelzpunkte bei 69° und bei 62° gefunden wurden, so dass dieselben wohl als Stearinsäure und Palmitinsäure angesprochen werden dürfen.

II. Ratanhiagerbsäure.

A. Darstellung der Ratanhiagerbsäure.

Zur Reingewinnung des in der Ratanhiawurzel enthaltenen Gerbstoffes konnten, den bisher bekannten Methoden entsprechend, sowohl das ätherische, als auch das alcoholische und das wässerige Extract benutzt werden, und wurden denn auch mit jedem dieser Extracte dahingehende Versuche angestellt.

Bevor ich jedoch über dieselben berichte, dürften einige Worte über die ausserordentliche Schwierigkeit, die eine thatsächliche Reindarstellung der Ratanhiagerbsäure bei den bis jetzt bekannten Verfahren bereitet, am Platze sein.

Die Ratanhiawurzel giebt an die Extractionsmittel Aether, Alcohol und Wasser zusammen etwa 65 Prozent ihres Trockengewichtes ab. Da diese Extracte im Wesentlichen neben Wachs nur Gerbstoff und Phlobaphen enthalten, so wäre in denselben neben ca. 40% Gerbsäure — die von früheren Chemikern für den Gerbstoff angegebene Prozentzahl hierbei als richtig angenommen — etwa 20% Phlobaphen enthalten. Von diesen beiden Bestandtheilen ist die Gerbsäure in Wasser leicht löslich, das Phlobaphen hingegen vollkommen unlöslich. Wenn nun auch nach den aus den Extracten gewonnenen Mengen Phlobaphens zu schliessen, das Verhältniss zwischen Gerbsäure und Phlobaphen eher umgekehrt liegt, also in den Extracten etwa $^2/_3$ Phlobaphen und $^1/_3$ Gerbsäure enthalten sein mag, so liesse die verschiedene Löslichkeit der beiden Stoffe doch schon durch alleinige Behandlung mit Wasser eine reichliche und bequeme Ausbeute an Ratanhiagerbsäure erwarten.

Nun ist aber das in reinem Zustande in Aether, Alcohol und Wasser unslösliche Phlobaphen in diesen Mitteln löslich, sobald eine Spur von Gerbsäure in denselben gelöst ist und zwar umso leichter, je reichlicher dieselben Gerbsäure enthalten.

Diese Löslichkeit des Phlobaphens durch Vermittelung

der Gerbsäure erschwert ungemein die Trennung und Reindarstellung dieser beiden Stoffe, da sie bis jetzt auch durch Fällungsmittel aus diesen Lösungen nicht vollends getrennt werden konnten. Daraus erklären sich auch die verschiedenen bis jetzt gefundenen Zusammensetzungen der Ratanhiagerbsäure, indem die dieselbe untersuchenden Chemiker stets von einer mehr oder weniger mit Phlobaphen verunreinigten Substanz ausgegangen waren.

Ich habe mich überzeugt, dass von den bisher bekannten Methoden der Gerbstoffgewinnung die Methode Löwe's, die auch Raabe verwerthet hat, und auf der Anwendung von Chlornatrium in Verbindung mit Essigäther beruht, im vorliegenden Falle am ehesten zu einem befriedigenden Resultate führt, allerdings aber unter grossen Verlusten an Gerbsäure.

Darstellung aus dem ätherischen Extract und Prüfung auf Gallussäure.

Das ätherische Extract, das besonders noch über die An- oder Abwesenheit von Gallussäure in der Ratanhiawurzel Aufschluss zu geben hatte, gab durch das bereits beim Ratanhiawachs erwähnte Auslaugen mit Wasser seinen Gerbstoff resp. Gallussäuregehalt an dasselbe ab. Die rothe Färbung der Lösung, die beim Stehen an der Luft beständig zunahm, liess erkennen, dass auch Phlobaphen mit in Lösung gegangen war, und wurde dasselbe durch Eingengen der Lösung zu entfernen versucht, was aber nur zum Theil gelang. Die von der erfolgten Abscheidung abfiltrirte rothe Lösung wurde dann mit essigsaurem Blei gefällt, und der reichliche, violettgraue Niederschlag nach dem Abfiltriren gut ausgewaschen. Da beim Zersetzen des gerbsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff bisher keine besonders befriedigenden Resultate erzielt wurden, so wurde versucht dasselbe in breiiger Form mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, und zwar mit der Vorsicht, dass kein Ueberschuss von Schwefelsäure angewendet wurde, Methylviolett also keine

Reaction auf freie Mineralsäure erkennen liess. Um nun zu prüfen, ob auch Gallussäure in Freiheit gesetzt worden war, wurde die ganze Masse wiederholt mit Aether ausgeschüttelt — wobei die Bildung einer Aetheremulsion durch entsprechende Vorsicht zu umgehen war — der abgehobene Aether abdestillirt und der letzte Rest dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Der geringe Rückstand hatte kein krystallinisches Ansehen, sondern war amorph und von gelbrother Farbe. Mit Eisensalzen wurden zwar die charakteristischen Reactionen auf Gallussäure erhalten, da sich dieselben aber vielfach mit denen der Ratanhiagerbsäure decken und letztere auch in reinem Aether nicht völlig unlöslich ist, so musste zur Trennung von Ratanhiagerbsäure und Gallussäure die Nichtfällbarkeit der letzteren durch Leimlösung benutzt werden. Der Aetherrückstand wurde daher in Wasser gelöst, vom abgeschiedenen Phlobaphen abfiltrirt und mit Leimlösung gefällt. Obwohl mehrfach behauptet wird, dass die aus Gerbstofflösungen erhaltenen Leimniederschläge wieder theilweise löslich seien, so konnte in diesem Falle dies nicht beobachtet werden; denn das vom Leimniederschlage erhaltene farblose Filtrat gab mit Eisensalzen keinerlei Reaction und es bedurfte daher keiner weiteren Behelfe, sondern es war damit die Abwesenheit von Gallussäure nachgewiesen.

Die beim Ausschütteln mit Aether zurückgebliebene Masse, die neben Gerbsäure noch unzersetztes gerbsaures Blei enthielt, wurde nach dem Verdunsten des Aethers zur Gewinnung der freien Gerbsäure mit Wasser aufgenommen, und das stark roth gefärbte Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein rother, firnissartiger Rückstand, also mit viel Phlobaphen verunreinigte Gerbsäure. Da keine Aussicht war, durch weitere Behandlung dieses Rückstandes eine genügende Menge farbstofffreier Ratanhiagerbsäure zu erhalten, so wurde davon abgesehen und eine

Darstellung aus dem wässerigen Extracte durch fractionirte Bleifällung

versucht. Bei dem Fällen farbstoffhaltiger Gerbsäurelösungen mit essigsaurem Blei wird bekanntlich zuerst der Farbstoff niedergeschlagen und ist es durch fractionirte Fällung daher ermöglicht, später völlig weisse Niederschläge gerbsauren Bleies zu erhalten. Es wurde daher eine Auflösung des wässrigen Ratanhiaextractes in dieser Weise behandelt und auch hier aus den nur mehr strohgelben Filtraten der ersten braunen bis lichtvioletten Fällungen völlig weisse Niederschläge erhalten. Dieselben nahmen aber bald beim Auswaschen, ebenso wie die Filtrate und Waschwasser eine dunklere Färbung an, was selbst dann nicht vermieden werden konnte, als einem Stehen der Niederschläge an der Luft durch Auswaschen derselben unter Wasser vorgebeugt wurde. Da bei der fractionirten Fällung den Niederschlägen neben ungefällter Gerbstofflösung auch frei gewordene Essigsäure anhaftet, so ist es bei der ausserordentlich leichten Spaltbarkeit der Ratanhiagerbsäure, die im Folgenden beobachtet wurde, nicht unwahrscheinlich, dass das, noch vor dem völligen Auswaschen durch Wirkung der freien Essigsäure sich bildende Spaltungsproduct die ursprünglich weissen Fällungen röthet und dadurch nach dem Zersetzen dieser Fällungen wieder geröthete Gerbsäurelösungen bedingt. Es wurde denn auch hier aus diesen Lösungen, abgesehen von der durch die verlustreiche Manipulation erhaltenen geringen Menge, keine reine Ratanhiagerbsäure gewonnen, sondern deren rothes Ansehen liess wieder auf Verunreinigung durch Phlobaphen schliessen.

Darstellung aus dem alcoholischen Extracte unter Anwendung von Natriumchlorid und Essigäther.

Es blieb nun noch der Versuch übrig nach Löwe's Methode eine reinere Ratanhiagerbsäure zu gewinnen. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft vieler Gerbsäuren durch

Chlornatrium aus wässeriger Lösung gefällt zu werden, im Vereine mit der leichten Löslichkeit derselben in Essigäther. Raabe hat das Prinzip dieser Methode mit Erfolg auch zur Reindarstellung der Ratanhiagerbsäure benutzt und zu diesem Zwecke etwa syrupdickes, wässriges Ratanhiaextract mit Chlornatrium in Stücken versetzt. Beim Umrühren wurde durch das Chlornatrium fast sämmtlicher Farbstoff abgeschieden, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit dann im Ueberschuss mit Chlornatrium versetzt, wodurch alle Gerbsäure gefällt wurde und durch Ausschütteln mit Essigäther in denselben überging. Den aus der Essigätherlösung gewonnenen Gerbstoff reinigte er noch mit Aether und durch nochmaliges Fällen mit Chlornatrium und erhielt dann, wie er berichtet, reine, völlig klar lösliche Ratanhiagerbsäure. Nachdem ich beobachtet hatte, dass auch diese fractionirte Fällung mit Chlornatrium nicht gar so glatt von statten ging, sondern grosse Verluste an Gerbsäure, die mit dem Phlobaphen mit niedergerissen wird, zur Folge hat, so suchte ich vorerst aus dem alcoholischen Extracte eine möglichst phlobaphenfreie Gerbsäurelösung zu gewinnen, und nahm gleichzeitig darauf Bedacht, das hierbei erhaltene Phlobaphen für dessen weitere Untersuchung zu verwerthen. Durch die gemachten Beobachtungen über die Löslichkeitsbeziehungen zwischen Gerbsäure und Phlobaphen, war es möglich durch rationelle Behandlung des alcoholischen Extractes mit Wasser aus demselben grosse Mengen unlöslichen Phlobaphens abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde das Extract (dasselbe hatte die Consistenz eines Extract. spiss.) mit ganz wenig heissem Wasser ausgelaugt. Es schied sich dabei ein grosser Theil von Phlobaphen von der tiefrothen, gerbsäurereichen Lösung ab, die abgegossen und durch Einengen und Verdunsten des anhängenden Alcohols noch weiters von Phlobaphen befreit werden konnte. Die Phlobaphenmassen, die natürlich noch viel Gerbsäure mechanisch festhielten, wurden mit stets neuen, geringen Wassermengen behandelt, und je öfters dies wiederholt wurde, um so weniger gefärbte Auszüge wurden erhalten. Diese abgegossenen Gerbsäure-

lösungen nun gaben in Folge ihrer verschiedenen Concentration auch untereinander reichliche Fällungen von Phlobaphen, das, entgegen dem sonst beobachteten Verhalten, sich schnell und gut absetzte und durch Abcoliren entfernt werden konnte. Diese Fällungen wurden auch beim Einengen der erhaltenen Gerbsäurelösungen fortgesetzt, und gelang es durch diese Manipulationen, ein allerdings noch immer tief rothgefärbtes, aber immerhin phlobaphenarmes, leicht flüssiges Extract zu erhalten. Dasselbe wurde nun mit wenig Chlornatrium versetzt und zwar so lange, als bei fleissigem Umrühren lediglich nur harzartige, braune Abscheidungen dadurch erfolgten. Die teigartige Phlobaphenmasse konnte ohne weiteres der bereits bedeutend heller und dünnflüssiger gewordenen Flüssigkeit entnommen werden, und wurde letztere hierauf im Ueberschuss mit Chlornatrium versetzt. Die dadurch entstandene Fällung war flockig und von fahlgelber Färbung, nahm aber an der Luft sofort eine tiefrothe Farbe an. Die nur mehr eine unbedeutende Menge von Gerbstoff und Phlobaphen gelöst enthaltende Flüssigkeit wurde von der Fällung abfiltrirt, und eine Probe der letzteren mit Essigäther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Essigäthers zeigte es sich, dass auch hier durch Vermittelung der Gerbsäure Phlobaphen mit in Lösung geht; denn der erhaltene Rückstand war blassroth und wurde beim Stehen an der Luft noch dunkler. Ein Uebelstand war es ferner, dass die so gewonnene Ratanhiagerbsäure auch beim Trocknen hartnäckig Spuren von Essigäther zurückhielt. Um nun zur Ausführung der Elementaranalyse thunlichst reine Ratanhiagerbsäure zu erhalten, wurde ohne Rücksicht auf die Quantität der Ausbeute nach mehrfachen Versuchen folgender Weg eingeschlagen. Die durch Chlornatrium erhaltene Fällung wurde am Rückflusskühler mit heissem Essigäther extrahirt. Von der ungelöst gebliebenen Phlobaphenmasse wurde die Essigätherlösung abgegossen, die Hauptmenge des Essigäthers abdestillirt und der Rest am Wasserbade verdunstet. Die dadurch erhaltene phlobaphenhaltige Ratanhiagerbsäure wurde mit ganz wenig Wasser übergossen, die erhaltene Lösung schnell abfiltrirt

und im Vacuum zur Trockene eingedampft. — Die so erhaltene Ratanhiagerbsäure war ein dunkel orangefarbiges, leichtes Pulver, das sich in kaltem Wasser sehr leicht und völlig klar löste. Die wässrige Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung und später eine graugrüne Fällung. Auch im Uebrigen zeigte dieselbe alle von Raabe bereits des Näheren beschriebenen Reactionen.

Sie lieferte nach dem Trocknen bei 105° bei der im Sauerstoffstrome durchgeführten Elementaranalyse folgende Daten:

I. 0.2595 *g* Substanz lieferten 0.566 CO_2 und 0.114 H_2O
II. 0.3355 *g* „ „ 0.727 CO_2 „ 0.138 H_2O

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{20}O_9$:		Gefunden: I.	II.
C	59.40	59.34	59.07
H	4.95	4.85	4.56

Da die Werthe dieser Analysen mit den von Raabe für seine Ratanhiagerbsäure gefundenen gut übereinstimmen und auch der von ihm berechneten Formel entsprechen, die beiderseits erhaltene Ratanhiagerbsäure sich also als identisch erwies, so konnte von der Darstellung der von Raabe bereits untersuchten Salze Abstand genommen werden.

Da aber ein Acetylirungsversuch mit der Ratanhiagerbsäure bisher nicht angestellt worden war, so waren in dieser Richtung, sowie hinsichtlich der Spaltung mit verdünnten Säuren Versuche vorzunehmen.

B. Penta-Acetylderivat der Ratanhiagerbsäure.

Behufs Acetylirung der Ratanhiagerbsäure wurde dieselbe mit gleichen Theilen Natriumacetat gemengt und mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid in einem Kolben am Rückflusskühler 2—3 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die zu einem Brei erstarrte Masse in viel kaltes Wasser gebracht und nach dem Abfiltriren und gutem Auswaschen in Form eines leichten, grauweissen, luftbeständigen Pulvers erhalten. Da der Körper beim Trocknen schon bei

40° eine Zersetzung bemerken liess, so musste derselbe im evacuirten Exsiccator zum constanten Gewichte gebracht werden.

Zur Bestimmung der Zahl der eingetretenen Acetylgruppen wurde die Methode der Destillation mit Phosphorsäure gewählt, wobei im Destillate keine Spur einer flüchtigen Säure, welche die Titerresultate beeinflussen konnte, nachweisbar war.

Bei den so ausgeführten Bestimmungen verbrauchten:

I. 0.330 *g* Substanz = 26.0 *ccm* $^1/_{10}$ Normalkalilauge
II. 0.425 *g* „ = 34.2 *ccm* $^1/_{10}$ „

Gefunden C_2H_3O:		Berechnet für
I.	II.	$C_{20}H_{15}(C_2H_3O)_5O_9$:
33.88	34.60	35.01 Proz.

In das Molecül der Ratanhiagerbsäure waren somit 5 Acetylgruppen eingetreten, und ist daher die vorliegende Verbindung als Penta-acetylratanhiagerbsäure zu bezeichnen.

C. Spaltung der Ratanhiagerbsäure durch verdünnte Säuren.

Entgegen der Meinung der übrigen untersuchenden Chemiker fand zuletzt Raabe, dass die Ratanhiagerbsäure nicht als ein Glycosid zu betrachten ist, sondern dass deren zweites Spaltungsproduct neben Ratanhiaroth Wasser sei.

Er hat die Spaltung in zugeschmolzenen Röhren mit 5% Schwefelsäure vorgenommen, und das vom gebildeten Ratanhiaroth abgegossene Filtrat mit der Vorsicht auf Zucker geprüft, dass vorerst durch Barytwasser und Bleiessig alle fällbaren Stoffe entfernt, und der Zucker in der durch Alcohol bewirkten Fällung von Baryumverbindungen nachzuweisen versucht wurde, eine Massregel, die unbedingt nöthig ist, um Verwechselungen mit anderen in der Spaltungsflüssigkeit suspendirt enthaltenen, reduzirenden Substanzen vorzubeugen.

Es wurde daher in derselben Weise verfahren, nur wurde die Spaltung mit 5% Schwefelsäure am Rückfluss-

kühler bewirkt, indem beobachtet werden konnte, dass dieselbe auch da sehr leicht und nach mehrstündigem Erwärmen vollständig vor sich geht.

Die Prüfung auf gebildeten Zucker ergab ein entschieden negatives Resultat und muss dementsprechend mit Raabe die Ratanhiagerbsäure als nicht zu den Glycosiden gehörig bezeichnet werden.

Das bei der Spaltung erhaltene Ratanhiaroth beschreibt Raabe als einen Körper von röthlich brauner Farbe, der in Wasser und Aether unlöslich, dagegen in Alcohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sei.

Ich fand das Ratanhiaroth nach dem Abfiltriren und guten Auswaschen als ein prachtvoll kirschrothes, beim Stehen an der Luft krystallinisch glänzendes Pulver, das beim Trocknen bei ca. 60° zu einer schwarzen Masse zusammen zu schmelzen begann und bei 105° bei constantem Gewichte erhalten werden konnte. In dieser Form stellte das Ratanhiaroth nach leichtem Zerreiben schwarzbraune, glänzende, sehr hygroskopische Lamellen dar, die in Wasser, Aether und auch in Alcohol unlöslich waren und mit alkalischen Flüssigkeiten eine schöne, tiefrothe Lösung gaben.

Das Verhalten des durch Spaltung erhaltenen Ratanhiaroths beim Trocknen, das Zusammenschmelzen, Ändern der Farbe und das leichte Anziehen von Feuchtigkeit nach dem Trocknen, lassen vermuthen, dass dasselbe auch als eine Krystallwasser haltige Verbindung erhalten werden kann, während Raabe durch die Spaltung in zugeschmolzenen Röhren gleich krystallwasserfreies Ratanhiaroth erhalten zu haben scheint. Letzteres besitzt nun mit dem in der Ratanhiawurzel präformirten Farbstoff völlig ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften und da in der That die Identität dieser beiden Stoffe nachgewiesen werden konnte, so soll deren Zusammensetzung im nachfolgenden gemeinschaftlich angeführt werden.

III. Ratanhia-Phlobaphen.

(Ratanhiaroth.)

Das Studium der Phlobaphene spielt schon seit langem in der Pflanzenphysiologie eine wichtige Rolle und haben es sich daher vielfach Chemiker zur Aufgabe gestellt, deren Zusammensetzung, Eigenschaften und Entstehung zu studiren. Stähelin und Hofstetter.[1]) die sich mit diesem Stoff zuerst beschäftigt haben, erachteten die Farbe verschiedener von ihnen untersuchten Pflanzenrinden von einem in denselben gemeinschaftlich vorkommenden Radicale $C_{10}H_8O_4$ herrührend und nannten diesen Farbstoff Phlobaphen[1]). Es hat sich jedoch erwiesen (Hlasiwetz[3]) u. A.), dass es mehrere Phlobaphene giebt, deren Eigenthümlichkeit durch die Gerbsäuren bedingt ist, aus denen sie während der Vegetation der Pflanze oder später entstehen. Zur Erforschung der bestehenden Beziehungen zwischen Gerbsäuren und Phlobaphenen war von jeher die Ratanhiawurzel neben anderem Material als geeignet betrachtet, diesbezügliche Aufschlüsse zu geben.

Bei sonst vielfach auseinandergehenden Untersuchungsresultaten wurde seit Wittstein übereinstimmend gefunden, dass bei der Spaltung der Ratanhiagerbsäure ein dem Ratanhiaphlobaphen äusserst ähnlicher Körper — Ratanhiaroth — gebildet wird, und diese beiden trotz verschieden befundener prozentischer Zusammensetzung in sehr naher Beziehung zu einander stehen müssten.

Dass man bis heute über Vermuthungen über die Wechselbeziehungen und Constitutionsverhältnisse von Gerbsäuren und Phlobaphenen fast nicht hinausgekommen ist, liegt in der bisherigen Unmöglichkeit, diese Stoffe in krystallisirender Form zu erhalten und dadurch deren thatsächliche Reinheit controliren zu können. Für die Gewinnung

[1]) Annal. d. Chem. 51. S. 63.
[2]) von *φλοίος*, Rinde, und *βαφή* Farbe.
[3]) Annal. d. Chem. 51. S. 63.

reinen Ratanhiaphlobaphens wurde bis jetzt dessen Eigenschaft, in alkalischen Flüssigkeiten gelöst und aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt zu werden, benutzt. Da ich jedoch gefunden habe, dass die bei diesen Fällungen sich bildenden Alkali- resp. Ammoniumsalze dem gefällten Phlobaphen durch Auswaschen nicht völlig entzogen werden können, so habe ich, zumal dessen Filtration, selbst unter Anwendung der besten Saugvorrichtungen, grosse Schwierigkeiten bereitet, die von Böttinger[1]) zur Gewinnung von reinem Eichenphlobaphen benutzte Methode angewendet.

Des Prinzipes dieser Methode ist bereits bei der Beschreibung der Darstellung der Ratanhiagerbsäure gedacht worden. Die dort gewonnenen Phlobaphenrückstände, die aus klumpigen Massen bestanden, wurden solange mit stets neuen Mengen heissen Wassers behandelt, bis dasselbe nur mehr hell strohgelb ablief. Zur Entfernung der letzten Spuren eventuell noch mechanisch zurückgehaltener Gerbsäure wurde das so ausgewaschene Phlobaphen mit heissem Alcohol am Rückflusskühler behandelt. Es erfolgte nach längerer Zeit vollständige Lösung, die nach der Filtration zur Trockene eingedampft wurde. Der Rückstand wurde zerrieben und nun nochmals mit siedendem Wasser so lange behandelt, bis das abgegossene und zuletzt abgesaugte Waschwasser völlig farblos war.

Das so erhaltene Phlobaphen wurde dann bei 108° getrocknet und stellte so ein rothbraunes Pulver dar, das in Wasser, Aether und entgegen dem von Raabe dargestellten Phlobaphen auch in Alcohol unlöslich war. Es wird von Ratanhiagerbsäurelösung in ziemlich reichlicher Menge gelöst und ebenso löst es sich in der wässrigen Lösung von Alkalien mit tiefrother Farbe auf und wird durch Säuren wieder daraus gefällt. Es entwickelt, auf Platinblech erhitzt, zunächst geringe Mengen Dampf und verwandelt sich dann in schwer verbrennliche Kohle und hinterlässt endlich beim völligen Verbrennen 0,5% Asche. Das Phlobaphen reduzirt

[1]) Annal. d. Chem. 202 S. 269.

Fehling'sche Lösung und wird von Eisenchloridlösung geschwärzt. Es erwies sich nach dem Trocknen als ein sehr hygroskopischer Körper und konnte nur durch sorgfältiges Aufbewahren im evacuirten Exsiccator bei constantem Gewichte erhalten werden.

Ganz dieselben Eigenschaften zeigte nun auch das durch Spaltung der Ratanhiagerbsäure erhaltene Ratanhiaroth, und während Raabe für dasselbe eine andere prozentische Zusammensetzung fand, berechtigen die nachstehenden Analysen zu der Annahme, dass Phlobaphen und Ratanhiaroth identische Körper sind, und der geringere Kohlenstoffgehalt, den Raabe beim Phlobaphen gegenüber dem Ratanhiaroth findet, auf anhängenden Gerbstoff oder eine sonstige Unreinheit seines Phlobaphens zurückzuführen ist.

a) Phlobaphen:

I. 0.318 *g* Substanz lieferten 0.734 CO_2 und 0.137 H_2O
II. 0.240 *g* „ „ 0.5505 CO_2 „ 0.102 H_2O

b) Ratanhiaroth:

0.260 *g* Substanz lieferten 0.591 CO_2 und 0.114 H_2O

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$:	Gefunden: a. I.	a. II.	b.
C	62.17	62.89	62.50	62.00
H	4.66	4.78	4.58	4.84

Indem nun auf Grund der gefundenen Werthe die von Raabe für Ratanhiaroth berechnete Formel $C_{20}H_{18}O_8$ als der prozentischen Zusammensetzung entsprechend erachtet werden darf, so muss bei der beiderseits herechneten Formel $C_{20}H_{20}O_9$ für Ratanhiagerbsäure, der Annahme Raabe's, dass bei der Spaltung der Ratanhiagerbsäure Ratanhiaroth und Wasser als Spaltungsproducte auftreten, vollkommen beigepflichtet werden.

Es darf aber weiters, indem Ratanhiaroth und Phlobaphen als identisch befunden wurden, auch die Vermuthung ausgesprochen werden, dass das in der Ratanhiawurzel enthaltene

Phlobaphen als ein Oxydationsproduct der Ratanhiagerbsäure aufzufassen ist.

Acetylderivat des Phlobaphens.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phlobaphen am Rückflusskühler ein entsprechendes Product zu erzielen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Es schien allerdings ein Acetylderivat entstanden zu sein, denn beim Eingiessen der erhaltenen fast weissen Masse in kaltes Wasser schied sich unter heftiger Reaction ein fleischfarbiger Körper ab, der nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser der Muttersubstanz ziemlich ähnlich war und nur durch eine allmählich angenommene, glänzend schwarze Farbe sich von derselben unterschied. Jedoch gelang es nicht den Körper völlig auszuwaschen, er schien sich vielmehr dabei zu zersetzen oder durch die bei der Acetylirung frei gewordene Salzsäure schon zum Theil ein anderer Körper mit entstanden zu sein.

Es wurde daher mit einer anderen Menge Phlobaphens das bei der Acetylirung der Ratanhiagerbsäure angewendete Verfahren in Anwendung gebracht. Auch hier wurde ein fleischfarbiges Product erhalten, dasselbe setzte sich aber sehr gut im Wasser ab und wurde dadurch das Auswaschen sehr erleichtert. Nachdem das ablaufende Waschwasser auf Lackmuspapier nicht mehr reagirte, wurde der Körper bei 60° getrocknet, ohne dass dabei eine Zersetzung wahrnehmbar war.

Die ebenso wie beim Gerbsäureacetylderivat durchgeführten Acetylbestimmungen lassen dasselbe als Triacetylphlobaphen erkennen:

I. 0.428 *g* Subst. verbrauchten 26.0 *ccm* $^1/_{10}$ Normalkalilauge.
II. 0.391 *g* „ „ 22.3 *ccm* $^1/_{10}$ „
III. 0.292 *g* „ „ 16.9 *ccm* $^1/_{10}$ „

Gefunden C_2H_3O:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{20}H_{15}(C_2H_3O)_3O_8$:
26.12	24.52	24.88	25.20 Proz.

IV. Zur Ratanhin-Frage.

Eigentlich giebt es eine solche Frage schon lange nicht mehr, da das amerikanische Ratanhiaextract, das den Anlass zu der einst so lebhaft ventilirten und umstrittenen Frage gegeben hat, längst nicht mehr nach Europa gebracht wird, sondern der an diesem Heilmittel überhaupt bedeutend reduzirte Bedarf nun durch eigene Extraction der aus verschiedenen amerikanischen Häfen importirten Ratanhiawurzel gedeckt wird.

Da nun mit der einzigen Ausnahme Peschier's keiner der untersuchenden Chemiker in der Ratanhiawurzel selbst einen tyrosinartigen Körper — von Ruge Ratanhin genannt — nachzuweisen vermochte, so wäre es müssig, sich noch damit zu beschäftigen, wenn nicht heute noch diese Streitfrage mit der Droge selbst in Verbindung gebracht würde, wozu allerdings der von Ruge für einen anormalen Bestandtheil etwas unglücklich gewählte Name Ratanhin nur allzu leicht verleitet.

Ich habe daher die Beantwortung der Frage unternommen: „Ist in der Ratanhiawurzel Tyrosin oder ein demselben verwandter Körper enthalten, oder wird bei der Extraction derselben durch Zersetzung eines sonstigen Bestandtheiles ein solcher Körper in beachtenswerthem Masse gebildet?“

Es genügte für ein dahingehendes Studium natürlich nicht, die Untersuchungen nur auf eine Wurzel resp. ein Extract zu beschränken, sondern es wurden fünf von verschiedenen Quellen bezogene Extr. Ratanhiae sicc., und von der Droge jede der drei derzeit am meisten an den Markt gelangenden Sorten, Payta-, Savanilla- und Ceará- (Pará)-Ratanhia, unter Berücksichtigung der von früheren Chemikern angegebenen Methoden, wie im Folgenden beschrieben untersucht.

Die stark verdünnte Lösung von käuflichem, trockenem Ratanhiaextract, oder die Abkochung der Wurzel, wurde mit neutralem essigsaurem Blei gefällt, die Fällungen beseitigt,

und das braungelb gefärbte Filtrat hierauf mit Bleiessig versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde sammt den beim Einengen des entsprechenden Filtrates noch entstandenen Abscheidungen unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und ebenso wurde im Filtrat von der Fällung mit Bleiessig das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und die beiderseits erhaltenen wasserhellen Flüssigkeiten in gleicher Weise, jedoch getrennt, weiter behandelt. Dieselben wurden eingedampft und hinterliessen eine nur geringe Menge einer blaurothen, firnissartigen Masse, welche zur möglichsten Entfernung der Pectin- und Eiweisskörper mit Thierkohle gemengt und mit heissem Alcohol ausgekocht wurde. Der letztere wurde dann siedend heiss abfiltrirt und hinterliess beim Verdunsten in beiden Fällen eine gelbe, stark säuerlich riechende, zähflüssige Masse als Rückstand, die auch durch langes Erwärmen am Wasserbade nicht völlig zur Trockene zu bringen war.

Der von der Bleiessigfällung erhaltene Rückstand reduzirte Fehling'sche Lösung und gab Stickstoffreaction, der aus dem Filtrate von der Bleiessigfällung erhaltene Rückstand reduzirte ebenfalls Fehling'sche Lösung, gab keine Stickstoffreaction, aber beim Kochen mit Millon's Reagens (eine stark salpetersaure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd) eine deutliche Rothfärbung. Beim Verbrennen am Platinblech hinterlässt dieser Rückstand geringe Mengen anorganischer Substanz; es ist hierbei erst Caramelgeruch und später Geruch nach verbrannten Haaren bemerkbar. Bei der trockenen Destillation, bei der Lackmuspapier röthende Dämpfe, die amylaminähnlich riechen, auftreten, sind Spuren eines Sublimates bemerkbar, das sich in fast mikroskopischen Nädelchen am Ende des Proberöhrchens ablagerte. In Wasser sind beide Rückstände leicht löslich, ziemlich leicht in Alcohol, in Aether aber so gut wie unlöslich.

Aus diesen ersten Versuchen erhellte, dass, trotz des Eintrittes einer Reaction mit Millon's Reagens, weder Wittstein's Tyrosin, noch Ruge's Ratanhin vorlag; denn der die Reaction gebende Rückstand war nicht stickstoffhaltig und in Wasser sehr leicht löslich.

Die weiteren mit den einzelnen Waaren-Proben angestellten Untersuchungen wurden nicht mehr getrennt durchgeführt, sondern der Bleiessigniederschlag — der doch nicht ganz ausser Acht gelassen werden durfte — mit dem entsprechenden Filtrate nach der Zersetzung und Entfernung der Bleiverbindungen zusammen mit Thierkohle eingedampft. und diese Rückstände mit siedendem Wasser ausgelaugt, und die heissen Filtrate eingedampft. Es wurde so aus sämmtlichem Untersuchungsmaterial derselbe gelbe, zähflüssige Rückstand erhalten, der in jedem einzelnen Falle mit Millon's Reagens eine Rothfärbung gab.

Um nun noch zwecks Verarbeitung einer grösseren Partie von Payta-Wurzel zu erfahren, ob diese Reaction auf einen Bestandtheil des Holzes oder der Rinde der Wurzel zurückzuführen sei, so wurden dementsprechende Untersuchungen angestellt und in beiden Fällen eine Rothfärbung mit Millon's Reagens erhalten.

Nach mehrfachen Versuchen gelang es aus diesen einzelnen Rückständen bei längerem Stehen und bei richtiger Concentration geringe Mengen eines in langen, feinen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers zu erhalten. Diese Nadeln waren an der Luft sehr leicht zerfliesslich, auch in Alcohol sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Aether. Mit Millon's Reagens gaben sie keine Rothfärbung, auf Stickstoff keine Reaction. Sie reduzirten nicht Fehling'sche Lösung, blaues Lackmuspapier wurde von deren Lösung geröthet. Beim Trocknen zerfielen sie zuerst zu einem weissen Pulver, am Platinblech waren sie unter brenzlichem Geruch vollkommen verbrennbar.

Da dieselben von der Mutterlauge, die der Hauptsache nach als aus Zucker bestehend erkannt wurde, weder durch Lösungsmittel, noch durch mechanische Trennung völlig befreit werden konnten, so wurden alle erhaltenen Rückstände, die nebst einer aus Payta-Ratanhia noch eigens hergestellten grösseren Partie etwa einer Ausbeute aus 15—20 Kilo Ratanhiawurzel entsprachen, insgesammt vereinigt, und eine Probe davon in Wasser gelöst und damit eine Destillation

im Dampfstrome versucht. Es waren zwar Spuren eines flüchtigen Körpers dadurch im Destillate erhalten worden, jedoch war diese beobachtete weisse, krystallinische Abscheidung so gering, dass, als beim Einengen des Destillates keine Vermehrung entstand, dieser Trennungsversuch aufgegeben werden musste.

Die ganze Menge der vereinigten zuckerhaltigen Rückstände wurde nun zu eventueller Vermehrung der nadelförmigen Abscheidungen in entsprechender Concentration für längere Zeit bei Seite gestellt. Nach ca. 2 Wochen hatten sich in der That grosse, schöne, wasserhelle Krystalle gebildet, die drusenförmig zusammen standen und in ziemlich reichlicher Menge die dunkelbraune Mutterlauge erfüllten.

Diese Krystalle waren aber nicht mehr nadelförmig, sondern stellten rhombische, wasserhelle Prismen dar. Dieselben waren luftbeständiger, aber ebenfalls in Wasser und Alcohol leicht löslich und in Aether unlöslich; von der Mutterlauge völlig befreit reduzirten sie Fehling'sche Lösung nicht, mit Millon's Reagens erfolgte keine Rothfärbung, Lackmuspapier wurde durch deren Lösung schwach gebläut. Sie waren nicht stickstoffhaltig und hatten einen an Seignette-Salz erinnernden Geschmack. Beim Erwärmen mit Alcohol und Schwefelsäure war ein Geruch nach Essigäther und Äpfeläther, beim Erhitzen mit arseniger Säure ein solcher nach Kakodyl bemerkbar. Eisenchloridlösung wurde durch dieselben tiefbraunroth gefärbt. Beim Verbrennen am Platinblech war ein brenzlicher Geruch bemerkbar, und es hinterblieb ein weisser anorganischer Rückstand, in dem neben den Flammenreactionen von Kalium und Natrium auch Calcium durch oxalsaures Ammonium deutlich nachweisbar war. Eine durch die Bleifällungen etwa bedingte Anwesenheit von Blei war darin nicht nachweisbar.

Die der Mutterlauge entnommenen Krystalle wurden nun mit Filtrirpapier gut abgepresst, mit wenig Wasser, so gut es anging, von noch anhängender Mutterlauge befreit, und dann deren Lösung auf organische Säuren geprüft.

Hierbei wurde neben der bereits durch die obigen

Reactionen nachgewiesenen Essigsäure auch Aepfelsäure gefunden, deren Anwesenheit durch die bekannte weitere Prüfung des durch Alcohol gefällten Calciumsalzes vollkommen deutlich charakterisirt werden konnte.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich entnehmen, dass die zuletzt erhaltenen Krystalle als ein Doppelsalz von äpfelsaurem und essigsaurem Alkali- und Calciumsalz zu betrachten sind, dessen Bildung bei der durch die Bleiessigfällungen bedingten Anwesenheit von Essigsäure umso eher zu erklären ist, als die zuerst gefundenen, leicht zerfliesslichen Nadeln in ihrem ganzen Verhalten auf freie Aepfelsäure schliessen lassen.

Da nun die erhaltenen Mengen dieses äpfelsauren Salzes auf einen Gehalt von 0,3 bis 0,5 Prozent Aepfelsäure in der Ratanhiawurzel schliessen lassen, so muss es jedenfalls sehr verwundern, dass bis jetzt in den nach obiger Methode erhaltenen Rückständen nur nadelförmige Krystalle von Kramersäure, Tyrosin und Ratanhin gefunden wurden, während der Aepfelsäure einzig und allein Bley Erwähnung thut, indem er beim Verbrennen von Peschier's Kramersäure einen der Aepfelsäure ähnlichen Geruch bemerkt!

Nachdem mir kein amerikanisches Extract von ehedem zur Verfügung steht, fehlt mir auch jeder Beweis für die Vermuthung, dass das vermeintliche Tyrosin und Ratanhin mit der nun nachgewiesenen Aepfelsäure in Beziehungen zu bringen sei. Es soll daher nur constatirt sein, dass entgegen den bisherigen Beobachtungen auch aus den Bleiessigfällungen und den entsprechenden Filtraten der Wurzelauszüge ein in Krystallen anschiessender Körper, und eine Rothfärbung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd erhalten werden konnte, wovon ersterer auf einen Gehalt von Aepfelsäure in der Ratanhiawurzel zurückzuführen ist, während letztere nicht durch einen normalen, isolirbaren Bestandtheil der Ratanhiawurzel bedingt ist, sondern auf ein in verschwindender Menge gebildetes Umwandlungsproduct von Eiweissstoffen schliessen lässt, das eben noch durch das äusserst empfindliche Millon'sche Reagens sich erkennen lässt, dessen Isolirung

jedoch weder leicht möglich, noch im vorliegenden Falle von weiterem Interesse sein kann. Letztere Annahme, dass es sich nur um Spuren eines solchen Körpers handelt, wird noch bekräftigt durch den Umstand, dass die Mutterlauge, nachdem sie keine weitere Krystallisation zeigte, nach nochmaliger Entfärbung mit Thierkohle, mit Millon's Reagens keine Rothfärbung mehr erkennen liess.

Demnach ergiebt sich als Antwort auf die diesen Untersuchungen zu Grunde gelegte Frage:

„In der Ratanhiawurzel ist weder Tyrosin noch Ratanhin enthalten, noch wird bei der Extraction der Wurzel ein solcher oder ein diesen ähnlicher Körper in beachtenswerthem Masse gebildet."

V. Zucker.

Die Anwesenheit von Zucker in den vorstehend erwähnten zähflüssigen Massen, die später einen Gehalt an äpfelsauren Salzen erkennen liessen, konnte zwar schon durch die starke Reduction von Fehling'scher Lösung vermuthet werden, derselbe war jedoch noch näher zu charakterisiren und dementsprechend in ein Osazon umzuwandeln.

So lange jedoch die äpfelsauren Salze aus dieser Zuckerlösung nicht völlig entfernt waren, gelang es nicht das entsprechende Osazon zu isoliren, denn neben den gelben Flocken desselben schieden sich nach der Einwirkung von Phenylhydrazin auch lange, weisse Nadeln aus der wässrigen Flüssigkeit ab — jedenfalls ein Phenylhydrazinester der Aepfelsäure — die von dem gebildeten Osazon weder durch Wasser noch durch Alcohol zu trennen waren.

Es war daher nöthig in der ursprünglichen Masse die völlige Abscheidung der Aepfelsäure abzuwarten und wurde dann erst die nochmals mit Thierkohle gereinigte Zuckerlösung in bekannter Weise mit Phenylhydrazin umgesetzt. Es erfolgte eine ziemlich reichliche Abscheidung von gelben Flocken, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig

Wasser aus Alcohol umkrystallisirt wurden, woraus sich dann das gebildete Osazon in winzigen, kleinen Körnchen abschied.

Dieselben besassen einen Schmelzpunkt von 206°, erwiesen sich daher als d-Glucosazon, und war damit das Vorhandensein von Traubenzucker in der Ratanhiawurzel festgestellt.

Vorstehende Arbeit wurde am pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Professor Dr. A. Hilger für die mir hierbei ertheilten Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig